



TITLE:

高原子価金属酸化物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ および $\text{CoO}_2$ の電気化学合成とその電子構造(<シリーズ>化学からみた物性物理)

AUTHOR(S):

本橋, 輝樹; 鱒渕, 友治; 吉川, 信一; 菅野, 了次;  
Karppinen, Maarit; 山内, 尚雄

---

CITATION:

本橋, 輝樹 ...[et al]. 高原子価金属酸化物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ および $\text{CoO}_2$ の電気化学合成とその電子構造(<シリーズ>化学からみた物性物理). 物性研究 2009, 93(3): 234-246

ISSUE DATE:

2009-12-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169166>

RIGHT:

## シリーズ「化学からみた物性物理」

### 高原子価金属酸化物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ および $\text{CoO}_2$ の電気化学合成とその電子構造

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究科, <sup>2</sup>東京工業大学大学院総合理工学研究科,  
<sup>3</sup>ヘルシンキ工科大学, <sup>4</sup>東京工業大学応用セラミックス研究所  
本橋輝樹<sup>1</sup>, 鱒沢友治<sup>1</sup>, 吉川信一<sup>1</sup>, 菅野了次<sup>2</sup>, Maarit Karppinen<sup>3,4</sup>, 山内尚雄<sup>3,4</sup>

t-mot@eng.hokudai.ac.jp

(2009年9月28日受理)

#### 1. 緒言

層状銅酸化物における高温超伝導の発見以来、遷移金属酸化物を対象とした新規機能性材料の探索研究が盛んに行われている。遷移金属酸化物は典型的な「強相関係化合物」と見なすことができ、物質中の価電子 ( $d$  電子) が互いに強いクーロン斥力を及ぼし合いながら動き回っている。このような物質群では電子・スピン・軌道の相互作用が微妙なバランス状態にあり、小さな「刺激」～化学組成や結晶構造のわずかな変化～ に応じて様々な電子相が安定化される可能性を秘めている。特に金属元素の原子価 (価数) はスピン状態やキャリア濃度に直接関わりを持つことから、金属元素の原子価状態の制御は物性研究において非常に重要となる。

金属原子価制御に注目した物質研究において、「ソフト化学手法」は最も有効な合成法の一つである。ソフト化学手法とは、室温付近の穏やかな温度条件で物質合成を行うことであり、結晶の骨格構造を維持したまま構成元素を挿入 (intercalation)・脱離 (de-intercalation)・交換 (exchange) することによって通常の固相反応法や高温アニール処理では得ることのできない幅広い金属原子価状態の制御が可能となる。近年の層状コバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  の発見 [1] はその好例と言えよう。本物質は、固相反応法で合成した  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  (非超伝導体) を臭素で化学酸化することにより Na イオンを部分脱離し、さらに水分子を挿入して合成する。この際、Na 部分脱離に伴うコバルト原子価  $V_{\text{Co}}$  の上昇が超伝導発現のポイントの一つであると考えられるが、このような高原子価コバルトを含む物質は固相反応法では得ることができない。

ソフト化学手法自体の歴史は古く、本手法を用いた合成研究は様々な固体材料について過去に数多く報告されているが [2]、上で述べた層状コバルト酸化物超伝導体の発見は、強相関係化合物の物性研究分野においてソフト化学手法の有効性を広く認知させたという点で意義深い。今回、「化学から見た物性物理」というシリーズへ寄稿するにあたり、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  の関連物質である  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{CoO}_2$  の電気化学合成を紹介する。電気化学合成は、試薬を用いた化学酸化/還元と並んでソフト化学の代表的な手法である。近年、リチウムイオン二次電池の普及により調製の難しい有機系電解液が容易に入手できるようになったため、有機化学の実験技術を持っていなくても電気化学実験を行える状況になりつつある。また、本稿で述べるように、電気化学反応条件を最適化することにより詳細な物性研究に耐えうる高品質試料が得られることを強調したい。

## 2. 研究背景：層状コバルト酸化物の異常物性

本研究の研究対象である層状コバルト酸化物は、組成式  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) で表される。図 1 に示すように、本物質はアルカリ金属イオン層  $A_x$  と  $\text{CoO}_2$  層が交互に積層した結晶構造を持つ [3,4]。  $\text{CoO}_2$  層中のコバルトイオンは三角格子を形成しており、幾何学的フラストレーション効果に起因する複雑な磁気相互作用が期待される。一方、アルカリ金属  $A$  は大きな化学不定比性を示すため、その含有量  $x$  の制御によりコバルト原子価状態を幅広く変化させることが可能である。特に  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Na}$ ) 系では、コバルト原子価の違いに応じて様々な興味深い物性が発現し、多くの人々の注目を集めている。  $\text{NaCoO}_2$ 、すなわち  $x = 1.0$  の端組成は低スピン状態  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $S = 0$ ) のみを含む非磁性絶縁体である [5]。  $\text{Na}$  量  $x$  が低下するとともにコバルトの平均価数は+3 から+4 へと上昇し、磁気スピンを持つ  $\text{Co}^{\text{IV}}$  ( $S = 1/2$ ) の濃度が次第に増加する。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ではコバルト三角格子のフラストレーション効果により単純な反強磁性秩序が強く抑制されており、この状況が以下に述べるような異常電子相／磁気相を引き起こしていると考えられる。

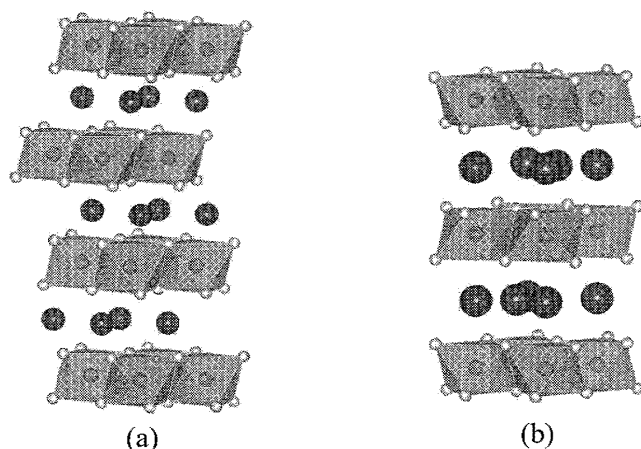


図 1：層状コバルト酸化物  $A_x\text{CoO}_2$  の結晶構造。(a) および (b) はそれぞれ  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}$ ) と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Na}$ ) である。どちらの物質もアルカリ金属イオン層  $A_x$  と  $\text{CoO}_2$  層が交互に積層した構造を持つ。

$\text{Na}$  量  $x = 0.7$  付近の組成において、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は金属伝導性と異常に大きな熱起電力を同時に示し、優れた熱電変換材料としての応用が期待されている [6]。さらに、 $x$  の値が 0.05 だけ大きな  $x = 0.75$  の組成では熱起電力の著しい増加が見られ [7-9]、同時に微小な自発磁化・正の磁気抵抗効果 ( $T = 2 \text{ K}$ ,  $H = 70 \text{ kOe}$  において+30%) を伴う磁気相転移が  $T_m = 22 \text{ K}$  に現れる [10]。一方、低  $\text{Na}$  濃度領域においては、水和誘導体  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  が  $T_c = 4.5 \text{ K}$  以下で超伝導体となる [1]。また、 $x = 0.5$  では電荷整列（あるいは電荷不均化）反強磁性状態が生じ、88 K 以下で電気抵抗率が急激に増大する [11]。興味深いことに、この組成付近を境にして磁化率の温度依存性が大きく異なり、 $x$  が小さい領域ではパウリ常磁性的、大きい領域ではキュリー・ワイス常磁性的振る舞いが観測される。

過去に数多くの研究によって多彩な電子相の存在が明らかになり、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系の Na 量 ( $x$ ) をパラメータとした電子状態図が構築されてきた。しかしながら、 $x < 0.25$  の組成領域は、物質合成が極めて困難なことが災いして研究がほとんど進んでいなかった。この組成領域では異常高原子価状態の  $\text{Co}^{\text{IV}}$  の濃度が上昇するため、通常の固相反応法では得ることのできない非常に強い酸化力が必須となる。臭素や  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  など強力な酸化剤を用いた  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の化学酸化が過去に試みられているが、得られた試料の Na 量は  $x = 0.15 \sim 0.25$  にとどまっている [12]。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系における巨大熱起電力・超伝導など異常物性の発現機構を考察する上でこの未知の組成領域での物性を明らかにすることは意義深く、特に  $x = 0$  の端組成に相当する  $\text{CoO}_2$  は非常に重要である。「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系の母相」と見なすことができるこの物質ではコバルト原子価が形式上 +4.0 に達し、もし単純なイオンモデルを仮定するなら  $S = 1/2$  を持つコバルト三角格子、すなわち理想的なスピンプラストレーション状態が実現する。

この課題に際して、我々は  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}$ ) 系に注目した。  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は結晶中に共通の三角格子  $\text{CoO}_2$  層を持つため、両者は互いに関連物質と考えることができる。図 1 から明らかなように、  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は積層様式が異なるため（前者および後者はそれぞれ O3 型、P2 型構造と呼ばれる [4,13,14]）、それらの  $x = 0$  端組成、すなわち  $\text{Li}_0\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_0\text{CoO}_2$  は結晶学的に同じではない。しかしながら、積層様式の違いによる電子構造への影響はあまり大きくないことが実験・理論により確かめられていることから、  $\text{Li}_0\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_0\text{CoO}_2$  における物理は本質的に同じであると考えられる。  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は Li イオン二次電池の代表的な正極材料であり、優れた Li インターカレーション/デインターカレーション活性を示すことが広く認知されている [15,16]。すなわち、本物質では電気化学反応により Li 不定比性を幅広く制御することが可能である。実際、  $\text{CoO}_2$  相の電気化学合成が過去に Amatucci らによって報告されている [17]。彼らは、プラスチック製リチウム二次電池を電気化学酸化（つまり充電）しながら  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  電極のその場 (*in situ*) X 線回折測定を行い、リチウムイオンが全て脱離した後高結晶性の  $\text{CoO}_2$  相が生成することを確認している。ただし、この研究では  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の二次電池応用が主な興味であり、試料に導電助剤（カーボン）や支持剤（テフロン）などが多量に含まれていたため、満足な物性研究が行われていなかった。  $\text{CoO}_2$  相の電子構造を明らかにするには、詳細な物性評価に耐えうる高品質バルク体試料の合成が必須である。

### 3. $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ および $\text{CoO}_2$ の電気化学合成

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{CoO}_2$  は、固相反応法で得た  $\text{LiCoO}_2$  ( $x = 1.0$ ) を前駆体として電気化学的 Li デインターカレーション反応により合成した [18-20]。図 2 に電気化学実験の概念図を示す。重量が約 100 mg の  $\text{LiCoO}_2$  焼結体とアルミニウム金属板をそれぞれ正極・負極とし、非水溶媒系電解液（市販のバッテリーグレード）と二次電池評価用ステンレスセルを用いたガルバノメトリー（定電流通電法）により実験を行った。本研究では電気化学合成した試料の電磁気特性評価を行うことを念頭に置いているため、正極には添加剤（カーボンやテフロンなど）を一切加えない  $\text{LiCoO}_2$  単一相バルク体を用いた。この添加剤の排除により電気化学セルの通電特性が劣化したため、電気化学反応がスムーズに進行するように実験条件を詳細に検討する必要性が生じた。各試料の Li 含有

量  $x$  (または試料より脱離させる Li 量:  $1-x$ ) は、ファラデーの法則に従い反応時間を調整することにより精密に制御した。具体的には、100 mg の  $\text{LiCoO}_2$  バルク体に  $I = 0.1 \text{ mA}$  の電流を印加する場合、 $x = 0.50, 0.35, 0.12, 0.0$  の試料を得るのに 137, 178, 241, 274 時間の通電を要する。つまり  $\text{CoO}_2$  の合成では、電気化学セルへ定電流を約 11 日間印加することにより、 $\text{LiCoO}_2$  結晶中の Li イオンを全て抜き去るのである。

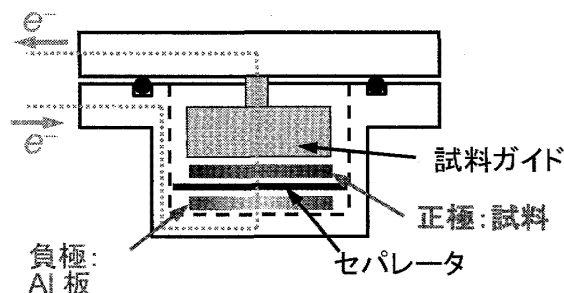


図2：電気化学実験の概念図。

以上で述べたような電気化学反応実験により、 $\text{CoO}_2$  相の単一相バルク体試料の作製に成功した [18]。図3に典型的な電気化学セルの電位曲線を示す。反応開始直後の電位は約 3.6 V であり、反応時間（つまり Li 量  $x$  の減少）とともにセル電位が上昇し、最終的に  $x = 0.0$  において +4.78 V に達する。Li 量  $x < 0.1$  においてセル電位の急激な上昇が見られるが、これは Li イオンの完全脱離を表しており、他の物質、例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  においても同様な挙動が観測されている [21]。図3から明らかなように、電位曲線は  $x$  の変化とともに非単調な曲線を描きながら上昇しているが、これは  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系の状態図が複雑であることを意味している。

$\text{CoO}_2$  焼結体は光沢のある灰色をしており、前駆体である  $\text{LiCoO}_2$ （やや青みがかった黒色）と外見が大幅に異なる。 $\text{CoO}_2$  は大気中で非常に不安定であり、わずか 1 分程度で大気中の水分と反応して分解してしまう。これは本物質が平均価数+4 の異常高原子価酸化物であり、強い酸化作用を持っているからだと考えられる。ICP 発光分析による試料の Li 量は装置分解能以下 ( $x < 0.01$ ) であり、また熱重量分析から見積もった酸素量は  $\text{CoO}_{1.98 \pm 0.02}$  とほぼ定比組成であった [18]。これらの結果は、得られた試料が  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系における正真正銘の母物質  $x = 0$  相であることを示している。

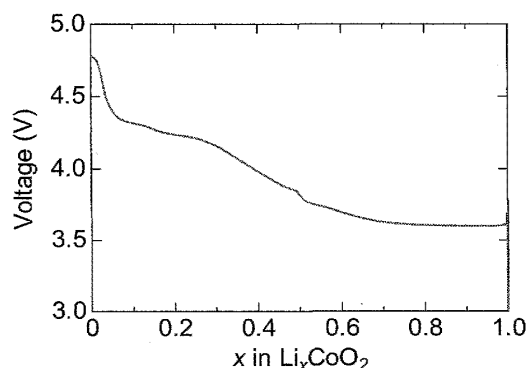


図3： $\text{LiCoO}_2$  からの Li デインターカレーションにおける電位曲線。Li 量 ( $x$ ) はファラデーの法則をもとに通電時間から算出した。

図 4 に前駆体  $\text{LiCoO}_2$  ( $x = 1.0$ ) および  $\text{CoO}_2$  ( $x = 0.0$ ) の粉末 X 線回折図を示す。 $\text{LiCoO}_2$  試料は空間群  $R\bar{3}m$ 、格子定数  $a = 2.814 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.05 \text{ \AA}$  を仮定することにより全ての回折線に指数付けすることができ、これらの値は過去の報告と良く一致している [17,22,23]。一方、 $\text{CoO}_2$  は  $\text{LiCoO}_2$  とは全く異なる回折図形を示しており、空間群  $P\bar{3}m1$ 、格子定数  $a = 2.820 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.238 \text{ \AA}$  の単位格子を持つことが明らかになった。図 4 に示したように、 $\text{LiCoO}_2$  相は単位格子中に 3 枚の  $\text{CoO}_2$  層を含む「O3 構造」を持つのに対し、 $\text{CoO}_2$  相は単位格子中に  $\text{CoO}_2$  層を 1 枚のみ含む「O1 構造」をとる（“O” は層間の Li イオンが八面体配位を受けていることを表す [13,14,17]）。注目すべきは、 $\text{CoO}_2$  相では  $\text{CoO}_2$  層間距離が  $4.24 \text{ \AA}$  と  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  相の値： $c/3 = 4.67 - 4.82 \text{ \AA}$  に比べて 15–20%ほど小さい事実である。これは明らかに層間の Li イオンが完全脱離した影響によるが、この層間距離の減少に伴う体積収縮のため、 $\text{CoO}_2$  バルク体は非常に脆く容易に粉砕してしまう。

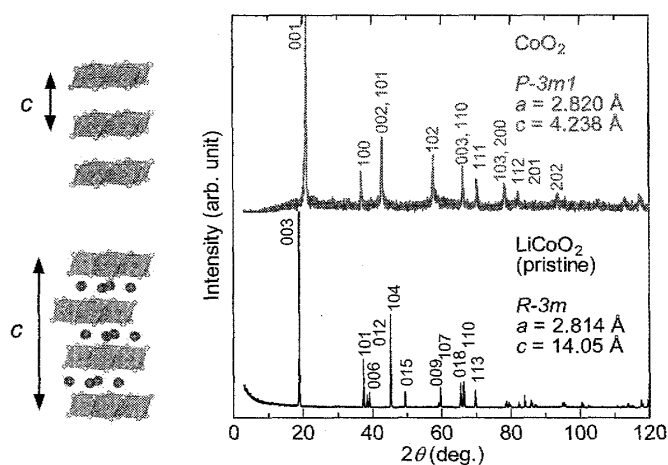


図 4:  $\text{CoO}_2$  (上) および前駆物質  $\text{LiCoO}_2$  (下) の X 線回折図。高角ピークの指数付けは省略した。図左に両物質の結晶構造図を示した。 $\text{LiCoO}_2$  が岩塩型構造から派生する O3 構造を持つのに対し、 $\text{CoO}_2$  は単位格子中に  $\text{CoO}_2$  層を 1 枚のみ含む「O1 構造」をとることに注意。

添加剤を含まない  $\text{CoO}_2$  単一相バルク体を得るには、電気化学反応の際に過電圧をできる限り抑制することが成功の鍵となる。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$  電気化学セルを用いた場合、 $\text{CoO}_2$  相は +5.2 V という極めて高い電位で生成することが報告されている。この電位の値はセルを構成するステンレス鋼や非水溶媒系電解液の安定領域 (= 電位窓) の上限に近い [24]、過電圧の増加は電解液の分解反応やセル材の腐食反応を即座に引き起こす。本研究では Li よりイオン化傾向の小さな Al 金属を負極として用いているため、電位が 0.3 V ほど低下してセルが安定化したと考えられる。この他にも、(1)  $\text{LiCoO}_2$  粉末を加圧成形する際にバインダーを添加し、バルク体にクラックが入らないように注意を払う、(2)  $\text{LiCoO}_2$  試料の熱処理条件を調整し、バルク体の密度を最適化する、(3) 試料ガイドと  $\text{LiCoO}_2$  バルク体の間に白金集電体を導入し、試料を流れる電流密度を均一化する、などの工夫を行うことにより過電圧の低減を徹底した。図 5 に、電気化学酸化の成功・失敗時にお

ける電位曲線の典型例を示す。試料#1, #2 の両者において電気化学酸化開始 ( $x = 1.0$ ) から途中までは電位曲線が完全に一致しているが、 $x = 0.1$  付近で試料#2 の電位に突然乱れが生じた。この試料#2 では電気化学反応の最終段階でバルク体にクラックが入り、電流密度の不均化が生じて電解液の分解反応が発生したと考えられる。両試料について X 線回折測定を行ったところ、試料#1 が  $\text{CoO}_2$  単一相であったのに対し、試料#2 には  $\text{CoO}_2$  相が全く含まれず  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  相と未知相の混合物であることが判明した。

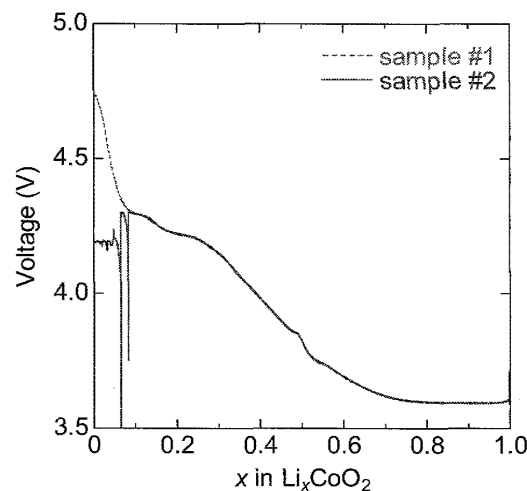


図 5：2 つの試料における電気化学酸化時の電位曲線。試料#1 は  $x = 0.1$  以下で特徴的な電位上昇を示しているが、試料#2 では最終段階で電位の乱れが生じた。結果として、試料#1 にのみ  $\text{CoO}_2$  相の生成が確認された。

$\text{Li}_x\text{CoO}_2 / \text{Al}$  セルの電位曲線 (図 3 および図 5) を眺めると、電位がほぼ一定値を示す組成領域が所々に存在することが分かる。このような「電位プラトー」では Li 量 ( $x$ ) の異なる 2 相が共存していると考えられ、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  を単一相として得ることができない。本研究では、セル電位の組成依存性を詳細に調べることにより 5 つの 2 相共存領域： $x = 0.94 - 0.75, \approx 0.55, \approx 0.48, \approx 0.36, 0.25 - 0.12$  を特定した [20]。さらにこれらの組成を避け、様々な Li 量を持つ  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  単一相試料： $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ), 0.12, 0.35, 0.40, 0.50, 0.60, 0.67, 0.70, 1.0 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を作製した。幾つかの試料の X 線回折図を図 6 に示す。全ての試料において鋭い回折線が見られることから、各試料が高い組成均一性を持っていると考えられる。 $x = 0.35, 0.40, 0.60, 0.67, 0.70$ ,  $\text{LiCoO}_2$  が空間群  $R-3m$  の O3 構造を持っているのに対し [4,13,14],  $x = 0.5$  では Li イオンと空孔が規則配列することによって対称性が低下し、単斜晶  $P2/m$  の O3 構造をとる [25]。一方、 $x = 0.12$  はユニークな積層様式を持っており、Li イオンを含む  $\text{LiCoO}_2$  型 O3 ブロックと Li イオンを含まない  $\text{CoO}_2$  型 O1 ブロックが相互に積層した構造を持つことが報告されている (この構造は「H1-3 構造」と呼ばれている [26,27])。全ての試料において、ICP 発光分析による Li 量  $x$  はファラデーの法則から予想される値と  $\pm 1\%$  の範囲で一致しており、電気化学酸化時に印加した電流がほぼ全て Li デインターカレーション反応に消費されていることを表している [20]。

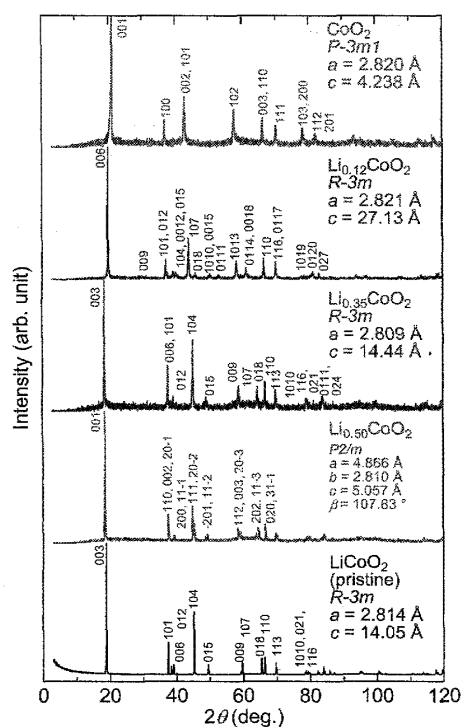


図 6:  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の X 線回折図。高角ピークの指数付けは省略した。作製した 9 試料のうち、代表例として  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ), 0.12, 0.35, 0.50, 1.0 ( $\text{LiCoO}_2$ ) のみを示した。

#### 4. $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ および $\text{CoO}_2$ の磁気特性と電子構造

電気化学酸化で得た  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  単一相試料について、SQUID 磁束計による直流磁化率測定を行った。図 7(a) は低 Li 組成の試料:  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ), 0.12, 0.35, 0.40 における磁化率の温度依存性である。 $\text{CoO}_2$  相の磁化率は 50 K 以上ではほぼ一定であり、極低温でアップターンを示している。 $x = 0.12, 0.35, 0.40$  の磁化率曲線も  $\text{CoO}_2$  と類似しているが、300 K での値で規格化した磁化率曲線 [図 7(b)] から明らかなように、各相の磁性は互いに異なっている。最近行った  $^{59}\text{Co}$ -NMR/NQR の研究により、この組成領域において  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の電子状態が Li 量に応じて本質的に変化していることが明らかになりつつある [28]。ここではその詳細を述べることはしないが、一つ注目して欲しいのは  $x = 0.40$  が他の試料と比べて顕著な磁化率のアップターンを示している点である。後で述べるように、この付近の組成で磁気クロスオーバーが起きていると考えられる。

続いて高 Li 組成の試料:  $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.70, 1.0$  ( $\text{LiCoO}_2$ ) の磁化率曲線を見てみる (図 8)。前駆物質である  $\text{LiCoO}_2$  の磁化率はごく小さな正の値を示し、温度にほとんど依存しない。これは本物質に含まれる  $\text{Co}^{\text{III}}$  が非磁性の低スピン状態 ( $S = 0$ ) をとることに起因する [29]。一方、Li デインターカレートした試料では複雑な磁気挙動が見られる。 $x = 0.67, 0.70$  では 180 K 付近で磁化率の飛びが存在し、昇温・降温曲線の間に約 4 K の温度ヒステリシスが見られる。 $x = 0.50$  試料においても過去に報告されているとおり約 175 K で磁化率の飛びが存在するが [30-32]、その挙動は  $x = 0.67, 0.70$  とやや様子が異なり、温度ヒステリシスがずっと大きい ( $\Delta T \approx 20$  K)。興味深いことに、175 K 付近の磁気異常はこれら 3 試料の中間に位置する  $x = 0.60$  では見られない (代わりに、この試料は約 210 K で磁化率曲線のわずかな変化を示すが、その詳細は現在のところ不明である)。これらの実験事実は、 $x = 0.50$  の磁気異常が  $x = 0.67, 0.70$  のものと本質的に異なることを強く示唆している。



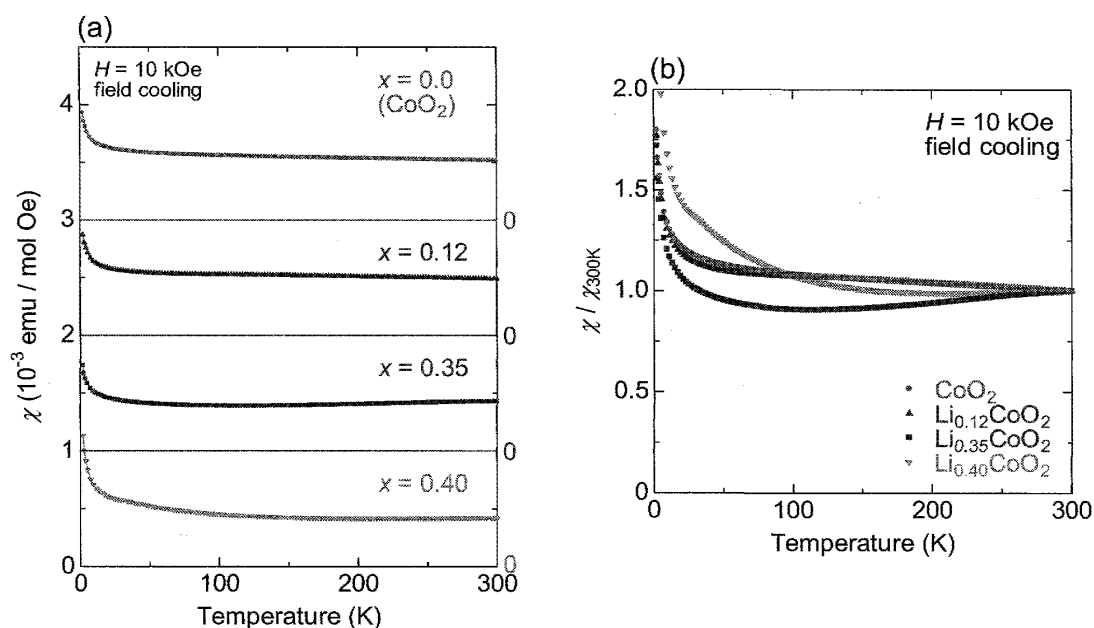


図 7 : (a)  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ), 0.12, 0.35, 0.40 試料における磁化率  $\chi$  の温度依存性。図を見やすくするため、各データは  $1 \times 10^{-3} \text{ emu/mol Oe}$  ずつ縦軸方向にシフトさせてある。(b) 各試料の磁化率データを 300 K での  $\chi$  値で規格化したもの。

各試料の示差走査熱量分析 (DSC) において、磁気異常の生じる温度で明瞭な潜熱が観測された [20]。従って、これらの磁気異常は一次相転移によって誘起されたと考えられる。相転移が  $x = 1/2$ ,  $2/3$  など分数組成の近傍でのみ見られることを考慮すると、これらの相転移はコバルト電荷または Li イオンの規則整列に伴うものである可能性が高いが、詳しいことは現在のところ明らかになっておらず、さらなる研究が必要である。

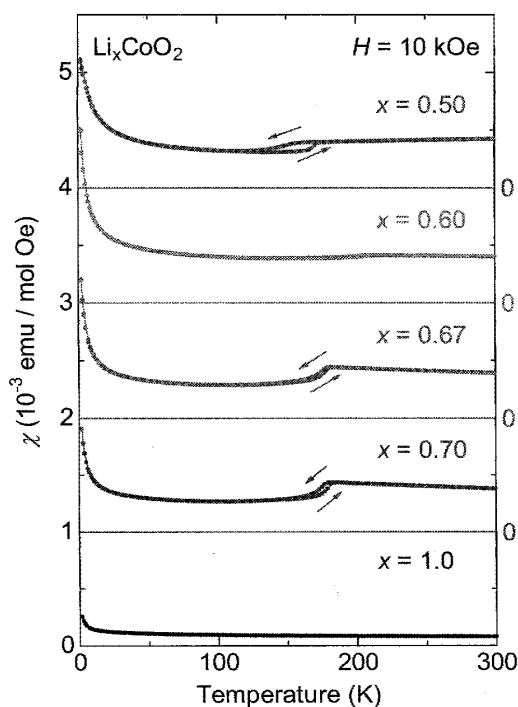


図 8 :  $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.70, 1.0$  ( $\text{LiCoO}_2$ ) 試料における磁化率  $\chi$  の温度依存性。図を見やすくするため、各データは  $1 \times 10^{-3} \text{ emu/mol Oe}$  ずつ縦軸方向にシフトさせてある。

各  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の磁化率曲線について、次のような式でフィッティングを行った。

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta) \quad (1)$$

ここで、 $\chi_0$  は温度に依存しない定数磁化率項、 $C$  は Curie 定数、 $\Theta$  は Weiss 温度を表す。既に述べたように、 $x = 0.50 \sim 0.70$  試料は磁気異常の影響により転移温度以上で磁化率曲線が (1) 式から逸脱する。そこで、これらの 4 試料については 2 – 150 K の温度範囲のみフィッティングを試みた。また、 $x = 0.35$  では温度とともに磁化率が上昇する挙動が見られたため、100 K 以下の低温データのみを解析に用いた。Weiss 温度は Li 量  $x$  に依存せず、全ての試料において負の小さな値を示した。図 9(a) は  $\chi_0$  を  $x$  に対してプロットしたもののだが、 $\chi_0$  の大きさは Li 量の低下とともに増加傾向があることが分かる。 $x = 1.0$  端組成の  $\text{LiCoO}_2$  はバンド絶縁体であり [22]、Li デインターカレーションに伴うホールドーピングにより金属伝導性が誘起される。従って、 $\chi_0$  はパウリ常磁性成分を表しており、 $\chi_0$  の増大はフェルミ準位での状態密度  $D(\epsilon_F)$  の上昇を反映していると考えられる。

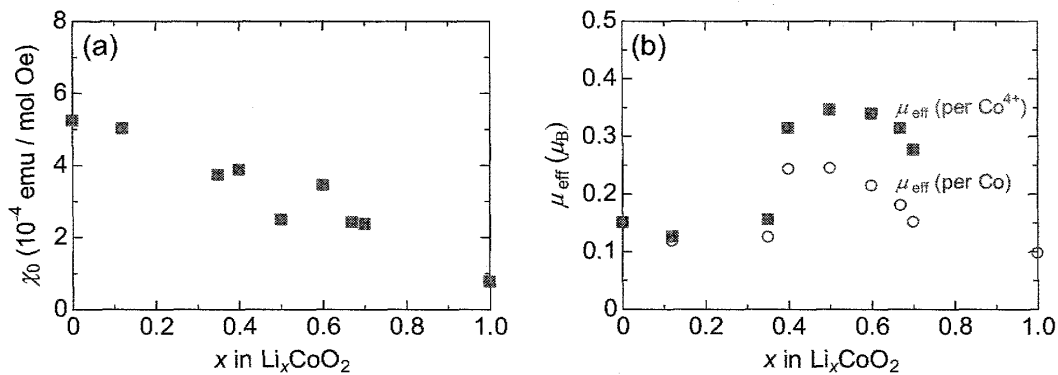


図 9 : (a)  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の定数磁化率項  $\chi_0$ 。 (b)  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$ 。図中の○は Co あたりのモーメント (全ての Co 原子が等価と仮定)、■は  $\text{Co}^{\text{IV}}$  あたりのモーメント ( $\text{Co}^{\text{IV}}$  スピンのみが磁性に寄与し、 $\text{Co}^{\text{III}}$  は  $S = 0$  の非磁性と仮定) を示す。

(1) 式中の  $C$  の値より、各試料における有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  を算出した [図 9(b)]。図中の○は Co あたりのモーメント (全ての Co 原子が等価と仮定)、■は  $\text{Co}^{\text{IV}}$  あたりのモーメント ( $\text{Co}^{\text{IV}}$  スピンのみが磁性に寄与し、 $\text{Co}^{\text{III}}$  は  $S = 0$  の非磁性と仮定) を示す。有効磁気モーメントの値は  $x$  の低下とともに緩やかに増大し、その後  $x = 0.35 - 0.40$  を境界に急激な減少が見られる。 $x \leq 0.35$  試料における  $\mu_{\text{eff}}$  の値は、非磁性  $\text{Co}^{\text{III}}$  のみを含む  $\text{LiCoO}_2$  の値とほぼ同じ大きさである。従って、これらの試料の小さな有効磁気モーメントは格子欠陥などによる外因的成分であると考えられるべきであろう。一方、 $0.70 \geq x \geq 0.40$  は明らかに大きな  $\mu_{\text{eff}}$  を示しており、これらの試料では外因的要因と考えることは困難である。つまり、この Li 組成領域では本質的な局在磁気モーメントが存在する可能性が高い。なお、高 Li 濃度領域 ( $x > 0.50$ ) における局在モーメントの存在は、過去の研究でも報告されている [33]。

上記の解析より、低 Li 濃度領域における  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の磁性は、温度に依存しない比較的大きな正

の磁化率で特徴付けられることが明らかになった。この結果は本物質がキャリア密度の高いパウリ常磁性金属であることを強く示唆している。 $x=0$  端組成の  $\text{CoO}_2$  は最も大きな  $\chi_0 = 5.2 \times 10^{-4} \text{ emu K/mol Oe}$  を示し、 $D(\epsilon_F)$  は 13 電子/eV と見積もられる（この値は非磁性  $\text{CoO}_2$  の LDA バンド計算 [34] で得られた値  $\sim 4$  電子/eV に比べおよそ 3 倍大きく、有効質量の増大が起きていると思われる）。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の母相に相当する  $\text{CoO}_2$  が金属であるという事実は、銅酸化物高温超伝導体の母相がモット絶縁体であることと非常に対照的であり、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  の超伝導が銅酸化物とは全く異なるメカニズムにより発現していることを示唆している。

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の磁化率測定結果をまとめると、図 10 のような磁気・電子状態図を描くことができる。本系の電子構造は Li 量  $x$  に強く依存し、 $x_c = 0.35 - 0.40$  を境界に電子状態が大きく変化する。すなわち、低 Li 濃度領域では「パウリ常磁性金属」、高 Li 濃度領域では「キュリー・ワイス常磁性金属」として振る舞う。また、 $x = 1/2, 2/3$  など分数組成の近傍では、低温でコバルト電荷または Li イオンの規則整列が起こると考えられる。大変興味深いことに、よく似た磁気クロスオーバーが  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系においても見られている [11,35,36]。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の電子状態図も「パウリ常磁性金属」「キュリー・ワイス常磁性金属」の二つの領域に分かれており、境界組成は  $x_c = 0.5 - 0.6$  付近に存在する。両系が似た物性（特にその組成依存性）を示すという事実は、両物質における「 $\text{CoO}_2$  層の物理」が本質的に同じであることを意味している。

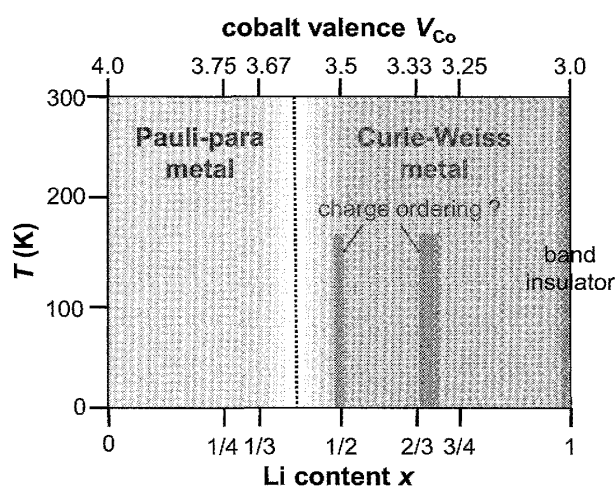


図 10：磁化率データに基づく  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系の磁気・電子状態図。

## 5. 今後の展開とまとめ

本研究では、 $\text{LiCoO}_2$  からの電気化学的 Li デインターカレーションにより  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{CoO}_2$  の純物質合成を達成した。最近行った  $^{59}\text{Co}$ -NMR/NQR の研究 [28] によると、今回合成した  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{CoO}_2$  のスペクトルは理想的な粉末パターンを示しており、試料が組成均一性に優れ非常に高品質であることが明らかになっている。我々のバルク体試料は通常の電気化学実験で用いる添加剤（導電助剤や支持剤など）を一切含まないため、表 1 に示すように様々な物性計測に適用することができる。

表 1：電気化学酸化試料の物性計測への適用性

試料形状	構成物質	重量 (mg)	物性計測への適用性				
			輸送特性	光学 反射率	磁化	NMR/ NQR	$\mu$ SR
フィルム状	活性物質、テフロン、 カーボン、接着剤、等	~20	×	×	△	○	×
バルク体 (本研究)	活性物質のみ	~100	○	○	○	○	○

現在、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ における熱起電力の計測実験が進行中である。熱起電力や電気抵抗率などの輸送特性は添加剤入りの試料では測定することができないので、今回開発した試料作製法のメリットが活かされた研究と言えるだろう。図 11 は  $x = 0.50$  試料におけるゼーベック係数  $S$  の温度依存性である。興味深いことに、本物質では低温領域で  $S$  の符号が正から負に反転しており、また相転移温度以下で絶対値が増大する挙動が見られる。層状コバルト酸化物における巨大熱起電力の発現メカニズムを解明することは学術的だけでなく工学的にも意義深い。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ は電気化学酸化によりコバルト原子価を幅広く制御できるため、コバルト原子価と熱電変換特性の相関関係を研究するのに適しており、本研究により巨大熱起電力を考察する上で重要なヒントが得られると期待している。

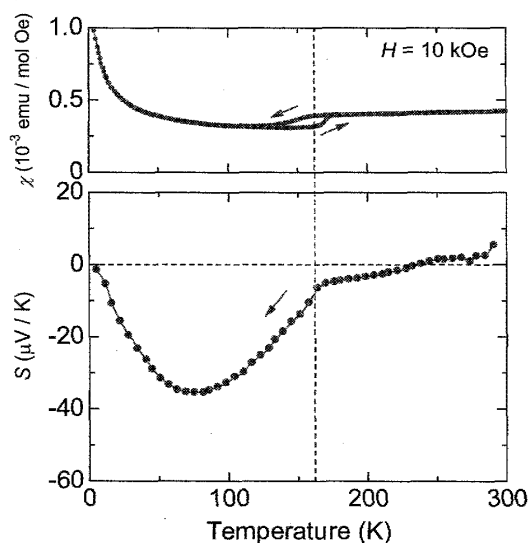


図 11： $x = 0.50$  試料の磁化率  $\chi$  (上) およびゼーベック係数  $S$  の温度依存性。

最後に、電気化学手法による物質合成・化学組成制御の有効性を改めて強調して本稿を結びたい。固体物理を専門とする研究者から、「 $\text{CoO}_2$  という物質が存在すること、またそれを純物質として造ることができることは驚きである」としばしば言われる。このような異常高原子価化合物が実現するのは、物質の化学組成を支配する電子に対して電気化学手法が直接作用するからである。事実、本手法で得られる酸化還元力は非常に強力である。500℃ における 100 気圧酸素ガスの酸素ポテンシャルが僅か 0.31 V であることを考えると、1.2 V 以上の電位変化を伴う  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の電気

化学酸化では、試料がいかに強い酸化力を受けていたか理解できるだろう。電気化学的インターカレーション／デインターカレーション反応は、高いイオン伝導性を示す物質に対して広く適用可能だと思われる。異常高原子価化合物の合成およびその物性研究において、今回開発した「電気化学手法による純物質バルク体の作製法」が少しでも役に立てば幸いである。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々に多大な援助ならびに助言を頂きました。試料合成に携わった勝又義徳氏、小野隆志氏、杉本雄太氏に感謝致します。 $^{59}\text{Co}$ -NMR/NQR に関する共同研究では、岡山大学理学部の鄭国慶教授および川崎慎司講師に大変お世話になりました。また、京都大学基礎物理学研究所の遠山貴己教授ならびに理化学研究所の小椎八重航博士には、実験データの理論的考察についてご指導頂きました。本研究は、日本学術振興会の科学研究費 (16740194, 19740201)、ならびに (財) 村田学術振興財団研究助成の補助により行いました。ここに改めて御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature (London)* **422**, 53 (2003).
- [2] 例えば、山中昭司, 電気化学 **48**, 652 (1980); 吉川信一, 科学と工業 **57**, 374 (1983).
- [3] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).
- [4] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Physica B* **99**, 81 (1980).
- [5] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, and G. Collin, *Phys. Rev. B* **72**, 94404 (2005).
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [7] T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1480 (2001).
- [8] T. Motohashi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, in *Oxide Thermoelectrics*, Research Signpost, India, 2002, pp. 73-81.
- [9] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M.L. Foo, S. Watauchi, R.A. Pascal Jr., R.J. Cava, and N.P. Ong, *Nature Mater.* **5**, 537 (2006).
- [10] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 064406 (2003).
- [11] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandbergen, T. He, R.J. Cava, and N.P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004).
- [12] M. Karppinen, I. Asako, T. Motohashi, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **71**, 092105 (2005).
- [13] B. L. Cushing and J. B. Wiley, *J. Solid State Chem.* **141**, 385 (1998).

- [14] S. Venkatraman and A. Manthiram, *Chem. Mater.* **14**, 3907 (2002).
- [15] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [16] S. Miyazaki, S. Kikkawa, and M. Koizumi, *Synthetic Metals* **6**, 211 (1983).
- [17] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114 (1996).
- [18] T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **19**, 5063 (2007).
- [19] T. Motohashi, T. Ono, Y. Katsumata, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **103**, 07C902 (2008).
- [20] T. Motohashi, T. Ono, Y. Sugimoto, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **80**, 165114 (2009).
- [21] R.J. Gummow and M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1178 (1994).
- [22] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **9**, 1135 (1999).
- [23] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **128**, 11 (2000).
- [24] 「電気化学測定法」(技報堂出版) 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹.
- [25] Y. S. Horn, S. Levasseur, F. Weill, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A366 (2003).
- [26] X.Q. Yang, X. Sun, and J. McBreen, *Electrochem. Commun.* **2**, 100 (2000).
- [27] Z. Chen, Z. Lu, and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1604 (2002).
- [28] S. Kawasaki, T. Motohashi, K. Shimada, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, H. Yamauchi, and G.-q. Zheng, *Phys. Rev. B* **79**, 220514(R) (2009).
- [29] S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, and C. Delmas, *Chem. Mater.* **15**, 348 (2003).
- [30] S. Kikkawa, S. Miyazaki, and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **62**, 35 (1986).
- [31] K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, P.L. Russo, E.J. Ansaldo, J.H. Brewer, K.H. Chow, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 087601 (2007).
- [32] K. Miyoshi, H. Kondo, M. Miura, C. Iwai, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, *J. Phys. Conf. Series* **150**, 042129 (2009).
- [33] J.T. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J.W.G Bos, L. Viciu, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **77**, 075119 (2008).
- [34] K.-W. Lee and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **72**, 115110 (2005).
- [35] M. Yokoi, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, M. Soda, Y. Yasui, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3046 (2005).
- [36] D. Yoshizumi, Y. Muraoka, Y. Okamoto, Y. Kiuchi, J.-I. Yamaura, M. Mochizuki, M. Ogata, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 063705 (2007).